

500,026

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juli 2003 (10.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/055304 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: **A01N 25/04**

am Main (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE];
Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). **ZERRER,**
Ralf [DE/DE]; Karolingerring 10, 63791 Karlstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14365

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2002 (17.12.2002)

(74) **Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant Service
GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1,
65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** BR, CA, CN, ID, IL, JP,
KR, MX, SG, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 888.4 22. Dezember 2001 (22.12.2001) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Gerd,**
Roland [DE/DE]; Hostatostrasse 45, 65929 Frankfurt

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** PLANT-PROTECTIVE AGENTS IN THE FORM OF SUSPENSIONS

(54) **Bezeichnung:** PFLANZENSCHUTZFORMULIERUNGEN IN FORM VON SUSPENSIONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to aqueous plant-protective agents on the form of suspensions, comprising polymers based on acrylamidopropylmethylenesulphonic acids (AMPS) and so-called macromonomers. Said suspensions have a high compatibility and suspension-suitability for the components (pesticides, adjuvants, dispersants, electrolytes etc.). The invention is particularly suitable for suspension concentrates. Said suspension concentrates exhibit a long shelf-life.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft wässrige Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen, enthaltend Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylen-sulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren. Die Suspensionen zeigen eine hohe Kompatibilität und Suspensibilität der Komponenten (Pestizide, Adjuvants, Dispergiermittel, Elektrolyte etc.). Insbesondere eignet sich die Erfindung für Suspensionskonzentrate. Die Suspensionskonzentrate zeigen eine hohe Lagerstabilität.

WO 03/055304 A1

Beschreibung

Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen, enthaltend Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylen-sulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren. Durch die Zugabe der Polymere wird eine hohe Suspensibilität der einzelnen Komponenten (Pestizide, Adjuvants etc) erreicht.

10

Bei Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen beobachtet man oft, dass die Suspensibilität, d.h. die Schwebefähigkeit, der einzelnen Komponenten (Pestizide, Adjuvants etc.) nur ungenügend gegeben ist. Insbesondere beobachtet man diesen Mangel bei Suspensionskonzentraten, die oft nur eine ungenügende

15

Lagerstabilität zeigen. Beim Verdünnen von Suspensionskonzentraten auf die gewünschte Spritzkonzentration beobachtet man zudem häufig, dass es zu einer Gelbildung, Phasentrennung, Kristallisation oder Sedimentation der einzelnen Komponenten kommt. Eingeschränkte Formulierungsvielfalt, Effizienzverlust der Wirksubstanzen, Verstopfungsgefahr für Filter- und Düsensysteme und ein hoher

20

Reinigungsaufwand sind die Folge davon.

Einer der Gründe für die obengenannten Probleme liegt darin, dass die einzelnen Komponenten meist schlecht kompatibel miteinander sind, was sich bei hohen Konzentrationen besonders stark bemerkbar macht. So sind z.B. Pestizide mit überwiegend hydrophoben Gruppen in Wasser kaum löslich und mit weiteren

25

Pestiziden oder Adjuvants, Dispergiernmitteln und Elektrolyten schlecht kompatibel.

Überraschend wurde nun gefunden, dass wässrige Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen, die mindestens ein Polymer auf Basis von Acrylamidopropylmethylen-sulfonsäure (AMPS) und sogenannten

30

Makromonomeren enthalten, eine hohe Kompatibilität der Komponenten (Pestizide, Adjuvants, Dispergiernmittel, Elektrolyte etc.) untereinander und eine hohe Suspensibilität (Schwebefähigkeit) der Komponenten zeigen. Außerdem zeigen Suspensionskonzentrate eine hohe Lagerstabilität.

Gegenstand der Erfindung sind demnach wässrige Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen, enthaltend mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
- 5 B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
- i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
 - ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{100})-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
 - 10 iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert; und
- C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach
- 15 olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren.

Bevorzugt enthalten die Makromonomeren B) einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkoxiden, bevorzugt Polyethylenoxiden und /oder Polypropylenoxiden, basiert.

20

Als Salze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) eignen sich bevorzugt die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkyl-

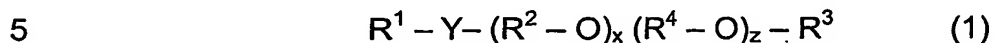
25 ammonium-Salze, wobei die Alkylsubstituenten der Ammoniumionen unabhängig voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge in einem Bereich von C_2 bis C_{10} variieren kann. Ebenfalls geeignet sind ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxyierungsgrad.

30 Als Salze besonders bevorzugt sind die Natrium- und Ammoniumsalze.

Der Neutralisationsgrad der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) beträgt bevorzugt 70 bis 100 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS).

Bevorzugt handelt es sich bei den Makromonomeren B) um solche der Formel (1)



worin

R^1 für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- (d.h. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$), Methacryl- (d.h. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$), Senecieryl- oder Crotonylrest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für (C_2-C_4) -Alkylen;

10 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1;

Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und

R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen $(\text{C}_1-\text{C}_{100})$ -

15 Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt $(\text{C}_1-\text{C}_{30})$ -Kohlenwasserstoffrest, steht.

R^1 steht besonders bevorzugt für einen Acryl- oder Methacrylrest.

R^2 und R^4 stehen besonders bevorzugt für einen C_2 -oder C_3 -Alkylen-Rest.

x und z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für eine Zahl

20 zwischen 0 und 50, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1. Insbesondere bevorzugt gilt

$$5 \leq x+z \leq 50.$$

R^3 steht besonders bevorzugt für einen aliphatischen $(\text{C}_4-\text{C}_{22})$ -Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt $(\text{C}_{10}-\text{C}_{22})$ -Alkyl- oder Alkenylrest;

25 einen Phenylrest;

einen $(\text{C}_1-\text{C}_{22})$ -Alkylphenylrest, bevorzugt (C_1-C_9) -Alkylphenylrest, besonders bevorzugt (C_1-C_4) -Alkylphenylrest, insbesondere bevorzugt sec-Butyl- oder n-Butyl-Alkylphenylrest;

einen Poly $((\text{C}_1-\text{C}_{22})\text{alkyl})$ phenylrest, bevorzugt Poly $((\text{C}_1-\text{C}_9)\text{alkyl})$ phenylrest,

30 besonders bevorzugt Poly $((\text{C}_1-\text{C}_4)\text{alkyl})$ phenylrest, insbesondere bevorzugt

Poly $((\text{sec-Butyl})\text{phenylrest})$, ganz besonders bevorzugt Tris $(\text{sec-Butyl})\text{phenylrest}$ oder Tris $(\text{n-Butyl})\text{phenylrest}$; oder

einen Polystyrylphenylrest [d.h. Poly(phenylethyl)phenylrest], besonders bevorzugt Tristyrylphenylrest [d.h. Tris(phenylethyl)phenylrest].

5 Insbesondere bevorzugt als Reste R^3 sind 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylreste und 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylreste.

Die Herstellung der Makromonomeren B) erfolgt bevorzugt durch Umsetzung reaktiver Derivate ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt der Methacryl- oder Acrylsäure, mit den entsprechenden Hydroxylgruppen-haltigen, gegebenenfalls
10 alkoxylierten, Alkyl- oder Arylresten. Auch die ringöffnende Addition an die jeweiligen Carbonsäureglycidylester ist möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymere noch weitere olefinisch ungesättigte Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor-
15 und/oder Fluor-haltige Comonomere C).

Bevorzugt als Comonomere C) sind olefinisch ungesättigte Säuren oder deren Salze, bevorzugt mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw.
20 Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Seneciosäure bzw. deren Salze. Bevorzugte Gegenionen sind Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und Tetraalkylammonium-Ionen, worin die Substituenten der Amine unabhängig voneinander (C_1 - C_{22})-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3
25 Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich C_2 bis C_{10} variieren kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad, sowie entsprechende Säureanhydride (auch gemischte) eingesetzt werden. Der Neutralisationsgrad der optionalen olefinisch ungesättigten Säuren C) kann 0 %
30 bis 100 %, bevorzugt 70 und 100 Mol % betragen.

Weiterhin geeignet als Comonomere C) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt Acryl- und Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure,

Fumarsäure, Crotonsäure und Seneciosäure, mit aliphatischen, aromatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

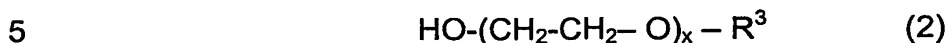
Ebenfalls geeignete Comonomere C) sind offenkettige und cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen, bevorzugt

- 5 N-Vinylformamid (NVF), N-Vinylmethylformamid, N-Vinyl-methylacetamid (VIMA), N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon (NVP), N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und der Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxymethylmethacrylamid,
- 10 Hydroxyethylmethacrylamid und Hydroxypropylmethacrylamid.
- Ebenfalls geeignet sind Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC) und [(2-Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (APTAC);
- 15 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen;
- Diallyldimethyldimethylammoniumchlorid (DADMAC); Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; und/oder Tetrafluorethylen.
- Auch geeignet sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter
- 20 Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, z.B. Diacrylate oder Triacrylate wie Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat; Allylverbindungen, z.B. Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder
- 25 Vinylphosphonsäurederivate.

Besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der
- 30 Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- 10 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethyleacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz),
15 t-Butylacrylat und Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

Insbesondere geeignet als Makromonomere B) sind Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe

- 20 (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080);
C₁₁-Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080);
(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070);
(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110);
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080);
25 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150);
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110);
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200);
(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250);
(C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten;
30 iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten; und
C₂₂-Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten (Mergital® B 25)

Hierbei stehen die EO-Einheiten für Ethylenoxid-Einheiten. Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, bei Mergital® B25 um ein Produkt der Firma Cognis.

5 Ebenfalls besonders bevorzugt sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- 10 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)

15
$$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{R}^3 \quad (3)$$

worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest, und Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

- 20 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylamid, -Vinylformamid, N-Vinylmethacetamid und Natriummethallylsulfonat,
- 25 Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat, Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

30 Der Gewichtsanteil der Makromonomeren B) im Polymer kann zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere hoch hydrophob modifiziert, d.h. der trägt der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt

80 bis 94 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere niedrig hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%.

5

Die Monomerenverteilung des Monomere A), B) und C) in den Polymeren kann alternierend, statistisch, gradientenartig oder blockartig (auch Multiblock) sein. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere beträgt bevorzugt 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 10 50 000 bis 1 500 000 g/mol.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere vernetzt, d.h. in das Polymer ist mindestens ein Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen einpolymerisiert.

- 15 Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate, z.B. Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat, Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, 20 Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Die Polymere können durch radikalische Copolymerisation, z.B. Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt.

- 25 Besonders geeignet sind Polymere die durch Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, hergestellt wurden.

Mit Hilfe der Fällungspolymerisation in tert.-Butanol lässt sich im Vergleich zu anderen Lösungsmittel eine spezifische Partikelgrößenverteilung der Polymere erreichen. Die Größenverteilung der Polymerpartikel kann z.B. durch

- 30 Laserbeugung oder Siebanalyse bestimmt werden. Repräsentativ für eine günstige Größenverteilung ist die folgende Korngrößenverteilung, wie sie durch Siebanalyse bestimmt wurde: 60,2 % kleiner 423 Mikrometer, 52,0 % kleiner

212 Mikrometer, 26,6 % kleiner 106 Mikrometer, 2,6 % kleiner 45 Mikrometer und 26,6 % größer 850 Mikrometer.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter

- 5 erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B.

- 10 Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvalerionitril, sowie anorganische Peroxiverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat, oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine
- 15 aliphatische oder aromatische Sulfonsäure, wie z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, enthalten.

- 20 Die Polymere sind gut wasserlöslich und thermostabil. Durch Wahl der Monomere, der Monomerenverteilung und des Vernetzungsgrades kann insbesondere das Adsorptionsverhalten der Polymere gegenüber den wasserunlöslichen Aktivsubstanzen eingestellt werden. Darüber hinaus können so die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen eingestellt werden.

- 25 Überraschend wurde gefunden, dass sich der Einsatz der Polymere besonders vorteilhaft bei Suspensionskonzentraten auswirkt. Bei Suspensionskonzentraten handelt es sich um stark konzentrierte Suspensionen, die bei der Ausbringung mit Wasser auf die gewünschte Spritzkonzentration verdünnt werden. Der
- 30 Verdünnungsfaktor liegt dabei bevorzugt im Bereich 10 bis 1000, besonders bevorzugt 20 bis 200. Durch den Einsatz der Polymere werden die Kompatibilität und die Suspensibilität der Komponenten trotz der hohen Konzentrationen deutlich gesteigert. Des weiteren wird die Gelbildung, Phasentrennung, Kristallisation

und/oder Sedimentation der einzelnen Komponenten beim Verdünnen stark zurückgedrängt. Überdies wird die Lagerstabilität der Suspensionskonzentrate erhöht.

- 5 Der Wasseranteil der Suspensionskonzentrate beträgt, bezogen auf die fertigen Konzentrate, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%.

- 10 Der Anteil an Polymeren in den Suspensionskonzentraten beträgt, bezogen auf die fertigen Konzentrate, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,025 bis 2,5 Gew.-%.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Suspensionen/Suspensionskonzentrate zusätzlich noch mindestens ein Dispergiermittel.

Überraschend wurde dabei gefunden, dass zwischen den Dispergiermitteln und den Polymeren ein synergistischer Effekt auftritt, der sich darin äußert, dass bei Anwesenheit der Dispergiermittel schon eine geringe Menge an Polymeren ausreicht um die Suspensibilität deutlich zu erhöhen.

- 20 Der Anteil der Dispergiermittel beträgt, bezogen auf die fertigen Suspensionskonzentrate, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, und der Anteil der Polymere beträgt, bezogen auf die fertigen Suspensionskonzentrate, bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,025 bis 1 Gew.-%.

- 25 Als Dispergiermittel eignen sich alle gebräuchlichen Dispergiermittel.

Bevorzugt sind Phosphorsäureester und deren Salze (z.B. Kalium-, Natrium- oder Triethanolaminsalze) von Fettalkoholen und deren Alkoxylaten, bevorzugt

Poly(arylalkyl)phenolpolyethylenglykolphosphorsäureester und

Tristyrylpolyglykoletherphosphate; Carbomethoxycellulose; Methylcellulose;

- 30 Stärke; Alginate; sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate; Lignosulfonate; Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylalkohol.

Die Suspensionen/Suspensionskonzentrate enthalten definitionsgemäß mindestens ein Pestizid. Als Pestizide kommen bevorzugt Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und/oder Rodentizide in Betracht.

5

Der Anteil an Pestiziden beträgt, bezogen auf die fertigen Suspensionskonzentrate, bevorzugt 10 – 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%.

- 10 Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für Suspensionen/
Suspensionskonzentrate, die in Wasser schwerlösliche, hydrophobe Pestizide
enthalten. Solche Pestizide neigen besonders stark zur Agglomeration.
Schwerlöslich sind Pestizide deren Wasserlöslichkeit kleiner 10 Gramm/Liter,
bevorzugt kleiner 1 Gramm/Liter, ist.
- 15 Leichtlöslich sind Pestizide deren Wasserlöslichkeit bevorzugt größer
100 Gramm/Liter, besonders bevorzugt größer 500 Gramm/Liter, insbesondere
bevorzugt größer 800 Gramm/Liter ist.
Als schwerlösliche Pestizide bevorzugt sind solche aus der Klasse der Azole, z.B.
Propiconazol (1-[2-(2,4-dichlor-phenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl-1H-1,2,4-
20 Triazol und Tebuconazol ((RS)-1-p-chlorphenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-
ylmethyl)-pentan-3-ol), der Sulfonate, z.B. Ethofumesat und Benfuresat, der
Anilide, z.B. Propanil, der Phenylharnstoffderivate, z.B. Monuron, Diuron (N'-(3,4-
Dichlorophenyl)-N,N-Dimethylharnstoff) und Amitrol, der Triazine, z.B. Simazin
und Atrazin (6-Chloro-N-ethyl-N'-(1-Methylethyl)-1,3,5-Triazin-2,4-Diamin), der
25 Tetrazine, z.B. Clofentezin (3,6-bis(2-Chlorphenyl)-1,2,4,5-Tetrazin, der
Propionsäurederivate, z.B. Dalapon, der Carbamate, z.B. Pyrazolate,
Tebuconazole, Hexaconazole, Phenmedipham (3-
[(Methoxycarbonyl)amino]phenyl (3-Methylphenyl)carbamat) und Desmedipham,
der Thiocarbamate, der Alkylenbis(dithiocarbamate), z.B. Maneb ([1,2-
30 Ethandiylbis-[carbamodithiato] (2-)]Mangan), Mancozeb ([1,2-
Ethandiylbis[carbamodithiato]](2-)]Mangan und [[1,2-Ethandiylbis-
[carbamodithiato]](2-)]Zink, Carbaryl (1-Naphthylmethylcarbamate), Azoxystrobin
(Methyl(E)-2-[[6-(2-Cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy]-a-(Methoxymethylen)-

benzylacetat), Linuron, Trifluralin, Metsulfuron-Methyl(2-[[[(4-Methoxy-6-Methyl-1,3,5-Triazin-2-yl)amino]carbonyl]amino]-sulfonyl]benzoat), Triasulfuron (2-(2-Chloroethoxy)-N-[[[(4-methoxy-6-Methyl-1,3,5-Triazin-2-yl)amino]-carbonyl]benzylsulfonamid), Tribenuron-Methyl (Methyl 2-[[[(4-Methoxy-6-Methyl-1,3,5-Triazin-2-yl)-Methylamino]carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat) und Chlorsulfon (2-Chloro-N-[[[(4-Methoxy-6-Methyl-1,3,5-Triazin-2-yl)amino]carbonyl]-benzylsulfonamid), der Halophthalonitrile, z.B. Chlorothalonil (2,4,5,6-Tetrachloro-1,3-Dicyanobenzyl, Kupferhydroxid und Difluorobenzuron (N-[[[(4-chlorophenyl)amino]carbonyl]-2,6-difluorobenzamid)) zu nennen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Suspensionen/
Suspensionskonzentrate Mischungen aus mindestens einem schwerlöslichen
Pestizid und mindestens einem leichtlöslichen Pestizid, bevorzugt ausgewählt aus
Glyphosat, Sulphosat und Glufosinat. Durch die Anwesenheit der Copolymere
werden die schwerlöslichen und die leichtlöslichen Pestizide miteinander
kompatibel.

15

Als Hilfsstoffe/Zusatzstoffe können die Suspensionen/Suspensionskonzentrate
unter anderem oberflächenaktive Stoffe (Adjuvants), feste Trägerstoffe,
Schauminhibitoren, Verdicker, Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer,
Konservierungsmittel, Antigelmittel und Neutralisationsmittel enthalten.

20

Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen beträgt, bezogen auf die fertigen
Suspensionskonzentrate, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 20
bis 40 Gew.-%.

25

Als oberflächenaktive Stoffe eignen sich bevorzugt Anlagerungsprodukte von 2
bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole
mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Mono-, Di-
und/oder Trialkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, an (C₈-C₁₈)-
Alkylamine; sekundäre Etheraminen und alkoxylierte sekundäre
Etheraminderivate; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von
Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono-
und -diester und Sorbitan-/Sorbitolmono- und diester von gesättigten und

30

ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat; Carbonsäureamide, z.B. Decancarbonsäure-dimethyl-amid; 5 hochmolekulare Siliconverbindungen, z.B. Dimethylpolysiloxane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10.000 bis 50.000 g/mol.

Weiterhin geeignet sind anionische Tenside, z.B. Alkali- und Ammoniumsalze von linearen oder verzweigten Alkyl(en)sulfaten mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, 10 (C₁₂-C₁₈)-Alkylsulfonsäuren und (C₁₂-C₁₈)-Alkylarylsulfonsäuren; Bis(phenolsulfonsäure)ether und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, Isethionate, bevorzugt Cocoylisethionat; Naphthalinsulfonsäure und/oder Sulphosuccinate.

Als feste Trägerstoffe eignen sich bevorzugt Tone, natürliche und synthetische 15 Bentonite, Silikagele, Ca- und Mg-Silikate, Titandioxid, Al-, Ca- oder Mg-Carbonat, Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Bariumsulfat, Kohle, Stärke, modifizierte Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate, sowie deren Mischungen.

Als Schauminhibitoren bevorzugt sind Fettsäurealkylesteralkoxylate; 20 Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure; Paraffine; Wachse und Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Vorteilhaft sind auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl und/oder oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in 25 Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl; Salze von langkettigen Fettsäuren, bevorzugt in Mengen von bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, z.B. Natrium-, Kalium-, Aluminium-, 30 Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure; Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen; Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose;

höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren;
Polyacrylate; Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

- Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol,
5 Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Die Suspensionskonzentrate sind üblicherweise auf einen pH-Wert im Bereich 2
bis 12, bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 6.5 bis 7.5 eingestellt.

- 10 Durch den Einsatz der Polymere erhält der Anwender weitgehende Freiheit bei der
Wahl seiner Komponenten. Die Suspensionen zeigen eine hohe Kompatibilität
der Komponenten untereinander (Pestizide, Adjuvants, Dispergiermittel,
Elektrolyte etc.) und eine hohe Suspensibilität (Schwebefähigkeit) der
Komponenten. Die Suspensionskonzentrate zeigen beim Verdünnen eine deutlich
15 verminderte Tendenz zur Gelbildung, Phasentrennung, Kristallisation und/oder
Sedimentation. Zudem zeigen die Suspensionskonzentrate eine deutlich erhöhte
Lagerstabilität.

- Die Suspensibilität der Suspensionen ist bevorzugt größer 85 %, besonders
20 bevorzugt größer 95 %, insbesondere bevorzugt größer 95 %.

Die Suspensibilität (Schwebefähigkeit) ist dabei definiert als der prozentuale
Gewichtsanteil der suspendierten Stoffe an der Gesamtmenge aller Stoffe.

Die Suspensibilität (Schwebefähigkeit) kann nach der CIPAC-Methode MT161
(SC) bestimmt werden.

25

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Polymeren, herstellbar
durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
30 i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im
Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder
ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen,

cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-
Kohlenwasserstoffrest darstellt, und

- iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert; und

- 5 C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
zur Erhöhung der Suspensibilität von Pflanzenschutzformulierungen, die in Form von Suspensionen vorliegen.

10

Bei den Suspensionen handelt es sich bevorzugt um Suspensionskonzentrate.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch darauf einzuschränken.

15

Beispiel 1:

Herstellung von Polymer 1:

- In einem 1 l Quickfitkolben der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitrohre für
20 Stickstoff und Ammoniakgas sowie Rückflusskühler versehen war wurden 500 g Toluol vorgelegt. Des weiteren wurden 3,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) vorgelegt und mit der äquivalenten Menge Ammoniak neutralisiert. Anschließend wurden 60,0 g Stearylacrylat und 30,0 g Isopropanol hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde unter Rühren mit Stickstoff inertisiert und
25 mittels Heizbad auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 3,0 g AIBN als Initiator zugegeben und unter weiterem Stickstoffspülen auf 80°C erhitzt. Die Mischung wurde 4 h bei angegebener Temperatur unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt in einen Rotationsverdampfer überführt und das Lösemittel durch Vakuumdestillation bei ca. 50°C entfernt.

Herstellung von Polymer 2:

Wie unter 1 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 60,0 g eines Esters, gebildet aus Acrylsäure und (C12-14)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO

5 Einheiten (Genapol® LA-070) anstelle des Stearylacrylats.

Herstellung von Atrazin-Suspensionskonzentraten mit und ohne Polymer:

a) Suspensionskonzentrat mit Dispergiermittel und ohne Polymer

10

Zusammensetzung:	(Gew.-%)	(g)
Atrazine (99 %)	43,60	510,0
Dispersing Agent LFS®	2,10	25,0
Defoamer SE 57®	1,50	17,0
15 Kelzan S® (2 % aq)	7,20	85,0
Ethylenglykol	4,30	50,0
Deionisiertes Wasser	41,30	484,0

Die Suspensibilität der Suspension betrug 84 %. Bei der Suspensibilität handelte es sich um die totale Suspensibilität aller Komponenten, die nach der CIPAC-Methode MT 161 (SC) bestimmt wurde.

20

b) Suspensionskonzentrat mit Polymer 1 und ohne Dispergiermittel

25	Zusammensetzung:	(Gew.-%)	(g)
	Atrazine (99 %)	43,60	510,0
	Defoamer SE 57®	1,50	17,0
	Kelzan S® (2 % aq)	7,20	85,0
	Polymer 1	2,10	1,17
30	Ethylenglykol	4,30	50,0
	Deionisiertes Wasser	41,30	484,0

Die Suspensibilität der Suspension betrug 88 %. Bei der Suspensibilität handelte es sich um die totale Suspensibilität aller Komponenten, die nach der CIPAC-Methode MT 161 (SC) bestimmt wurde.

5 c) Suspensionskonzentrat mit Polymer 1 und mit Dispergiermittel

	Zusammensetzung:	(Gew.-%)	(g)
	Atrazine (99 %)	43,60	510,0
	Dispersing Agent LFS [®]	2,00	23,80
10	Defoamer SE 57 [®]	1,50	17,0
	Kelzan S [®] (2 % aq)	7,20	85,0
	Polymer 1	0,10	1,17
	Ethylenglykol	4,30	50,0
	Deionisiertes Wasser	41,30	484,0

15

Die Suspensibilität der Suspension betrug 96 %. Bei der Suspensibilität handelte es sich um die totale Suspensibilität aller Komponenten, die nach der CIPAC-Methode MT 161 (SC) bestimmt wurde. Dieses Ergebnis belegt den synergistischen Effekt zwischen Polymer und Dispergiermittel. Man erkennt, dass bei Zugabe von nur 0,1 Gew.-% an Polymer die Suspensibilität stark anstieg.

20

d) Suspensionskonzentrat mit Polymer 2 und mit Dispergiermittel

	Zusammensetzung:	(Gew.-%)	(g)
	Atrazine (99 %)	43,60	510,0
	Dispersing Agent LFS [®]	2,00	23,80
	Defoamer SE 57 [®]	1,50	17,0
	Kelzan S [®] (2 % aq)	7,20	85,0
25	Polymer 2	0,10	1,17
	Ethylenglykol	4,30	50,0
	Deionisiertes Wasser	41,30	484,0

30

Die Suspensibilität der Suspension betrug 98 %. Bei der Suspensibilität handelte es sich um die totale Suspensibilität aller Komponenten, die nach der CIPAC-Methode MT 161 (SC) bestimmt wurde. Dieses Ergebnis belegt den synergistischen Effekt zwischen Polymer und Dispergiermittel. Man erkennt, dass bei Zugabe von nur 0,1 Gew.-% an Polymer die Suspensibilität stark anstieg.

Chemische Bezeichnung der eingesetzten Handelsprodukte:

10	Dispersing Agent LFS [®]	Poly(arylalkyl)phenol-polyethylenglykol-phosphorsäureester
	Defoamer SE 57 [®]	Silikonentschäumer Fa. Wacker
	Kelzan S [®] (2 % aq)	Verdicker „Xanthangum“

Patentansprüche:

1. Wässrige Pflanzenschutzformulierung in Form einer Suspension, enthaltend mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische

5 Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;

B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend

i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,

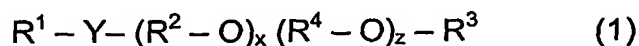
10 ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und

15 iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert; und

C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren..

20 2. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) handelt.

25 3. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um solche gemäß Formel (1)



handelt, worin

30 R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecioyl- oder Crotonylrest;

R² und R⁴ unabhängig voneinander für (C₂-C₄)-Alkylen,

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit $x+z$ größer oder gleich 1;
Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und
R³ für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest, steht.

10 4. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹ für einen Acryl- oder Methacryl-Rest;

R² und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-Alkylen oder C₃-Alkylen;

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit $x + z$ größer oder gleich 1;

15 R³ für einen aliphatischen (C₄-C₂₂)-Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt (C₁₀-C₂₂)-Alkyl- oder Alkenylrest;
einen Phenylrest;
einen (C₁-C₂₂)-Alkylphenylrest, bevorzugt (sec-Butyl)- oder (n-Butyl)-
20 Alkylphenylrest;
einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)phenylrest und Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen Polystyrylphenylrest, bevorzugt Tristyrylphenylrest, stehen.

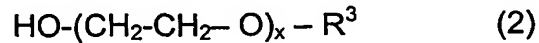
25 5. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Rest R³ um einen 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest oder 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest handelt.

30 6. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem

Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethacrylamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

7. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe der (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten;

C₁₁-Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-

Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten,

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 15 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-

Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-

Fettalkoholpolyglykoether mit 20 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-

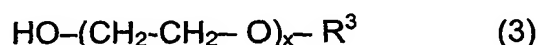
Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, (C₁₈-C₂₂)-

Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, iso-(C₁₆-C₁₈)-

Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten und/oder C₂₂-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten handelt.

8. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)



worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

R³ einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

- C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

9. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%, beträgt.

10. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den

Polymeren 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%, beträgt.

11. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol, beträgt.

12. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere vernetzt sind.

13. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Copolymerisation um eine Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, handelt.

14. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein Suspensionskonzentrat handelt.

15. Suspensionskonzentrat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt, bezogen auf die fertige Formulierung, 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%, beträgt.

16. Suspensionskonzentrat nach Anspruch 14 und/oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Polymere, bezogen auf die fertige Formulierung, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, beträgt.

17. Suspensionskonzentrat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Dispergiermittel enthält.

18. Suspensionskonzentrat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dispergiermittel Phosphorsäureester und -salze von Fettalkoholen und

Fettalkoholalkoxylaten, bevorzugt Poly(arylalkyl)phenolpolyethylenglykol-phosphorsäureester und Tristyrylpolyglykoetherphosphate;
Carbomethoxycellulose; Methylcellulose; Stärke; Alginate; sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate; Lignosulfonate; Polyvinylpyrrolidon und/oder

5 Polyvinylalkohol enthält.

19. Suspensionskonzentrat nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das fertige
Suspensionskonzentrat, 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis
10 5 Gew.-%, an Dispergiermitteln und 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,025 bis 1 Gew.-%, an Polymeren enthält.

20. Suspensionskonzentrat nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Pestiziden, bezogen auf das fertige
15 Suspensionskonzentrat, 10 – 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%, beträgt.

21. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein in Wasser schwerlösliches
20 Pestizid enthält.

22. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein in Wasser schwerlösliches Pestizid und mindestens ein in Wasser leichtlösliches Pestizid enthält.

25

23. Verwendung von Polymeren, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;

B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend

30 i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,

ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen,

cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-
Kohlenwasserstoffrest darstellt, und

- iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden
basiert; und

- 5 C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach
olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-,
Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
zur Erhöhung der Suspensibilität von Pflanzenschutzformulierungen, die in Form
von Suspensionen vorliegen.

10

24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei
den Pflanzenschutzformulierungen um Suspensionskonzentrate handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/14365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 66004 A (LUBRIZOL CORP) 23 December 1999 (1999-12-23) claims 1-3, 25-27	1-4, 6, 9-13
A	WO 01 60877 A (CLARIANT GMBH) 23 August 2001 (2001-08-23) claim 2 page 4, line 6 - page 5, line 3 page 25, last paragraph - page 7, last paragraph	1-24
A	US 4 808 215 A (GILL JASBIR S ET AL) 28 February 1989 (1989-02-28) column 2, paragraph 2 column 3, paragraph 2	1, 23
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2003

Date of mailing of the international search report

16/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14365

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 538 723 A (MCCARTHY KEVIN J ET AL) 23 July 1996 (1996-07-23) claims</p> <p>-----</p>	1,23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14365

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9966004	A	23-12-1999	AU 5312099 A BR 9906524 A CA 2301141 A1 EP 1007598 A1 JP 2002518545 T WO 9966004 A1 US 6372842 B1 US 6344517 B1	05-01-2000 25-07-2000 23-12-1999 14-06-2000 25-06-2002 23-12-1999 16-04-2002 05-02-2002
WO 0160877	A	23-08-2001	DE 10007044 A1 BR 0108410 A CN 1406256 T WO 0160877 A1 EP 1278787 A1 US 2001051145 A1	23-08-2001 11-03-2003 26-03-2003 23-08-2001 29-01-2003 13-12-2001
US 4808215	A	28-02-1989	NONE	
US 5538723	A	23-07-1996	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14365

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	WO 99 66004 A (LUBRIZOL CORP) 23. Dezember 1999 (1999-12-23) Ansprüche 1-3, 25-27	1-4, 6, 9-13
A	WO 01 60877 A (CLARIANT GMBH) 23. August 2001 (2001-08-23) Anspruch 2 Seite 4, Zeile 6 -Seite 5, Zeile 3 Seite 25, letzter Absatz -Seite 7, letzter Absatz	1-24
A	US 4 808 215 A (GILL JASBIR S ET AL) 28. Februar 1989 (1989-02-28) Spalte 2, Absatz 2 Spalte 3, Absatz 2	1, 23
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14365

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 538 723 A (MCCARTHY KEVIN J ET AL)</p> <p>23. Juli 1996 (1996-07-23)</p> <p>Ansprüche</p> <p>-----</p>	1,23

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14365

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9966004	A	23-12-1999	AU 5312099 A	05-01-2000
			BR 9906524 A	25-07-2000
			CA 2301141 A1	23-12-1999
			EP 1007598 A1	14-06-2000
			JP 2002518545 T	25-06-2002
			WO 9966004 A1	23-12-1999
			US 6372842 B1	16-04-2002
			US 6344517 B1	05-02-2002
WO 0160877	A	23-08-2001	DE 10007044 A1	23-08-2001
			BR 0108410 A	11-03-2003
			CN 1406256 T	26-03-2003
			WO 0160877 A1	23-08-2001
			EP 1278787 A1	29-01-2003
			US 2001051145 A1	13-12-2001
US 4808215	A	28-02-1989	KEINE	
US 5538723	A	23-07-1996	KEINE	